

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 33 13 573 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 13 573.8
㉑ Anmeldetag: 14. 4. 83
㉒ Offenlegungstag: 20. 10. 83

㉓ Int. Cl. 3:
C 07 C 47/22

C 07 C 45/35
C 07 C 5/333
C 07 C 11/06
C 07 C 11/09
C 07 C 57/055

DE 33 13 573 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
14.04.82 US 368196 20.09.82 US 420077
22.02.83 US 468524

⑦① Anmelder:
The Halcon SD Group, Inc., 10016 New York, N.Y.,
US

⑦④ Vertreter:
Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Puschmann, H.,
Dipl.-Ing. (FH), Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Khoobiari, Sargis, 07405 Kinnelon, N.J., US

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds aus dem entsprechenden Alkan

Überführung von Alkanen, insbesondere Propan und Isobutan, in ungesättigte Aldehyde, insbesondere Acrolein und Methacrolein, in einem integrierten Zweistufenverfahren, durch Dehydrierung des Alkans in einer ersten Stufe unter Bildung von Olefin, Wasserstoff und Nebenprodukten und direktes Einleiten dieses Produktstroms in eine zweite Stufe, in der das Olefin ohne merkliche Oxidation des Wasserstoffs und der Nebenprodukte zum entsprechenden ungesättigten Aldehyd oxidiert wird. Die Aldehyde und Nebenprodukte lassen sich abtrennen, und das nichtumgesetzte Olefin und Alkan kann in die erste Stufe rückgeführt werden. Wahlweise kann man den Produktstrom aus der zweiten Stufe auch als Beschickung für eine weitere Oxidationsstufe verwenden, um hierdurch den ungesättigten Aldehyd in die entsprechende ungesättigte Säure zu überführen. (33 13 573)

5

The Halcon SD Group, Inc., New York, N.Y., V.St.A.

- 10 Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds
aus dem entsprechenden Alkan

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds
aus dem entsprechenden Alkan, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man

- 20 (a) das Alkan gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser-
dampf über einen Dehydrierungskatalysator zum ent-
sprechenden Olefin dehydriert und hierbei einen Pro-
duktstrom aus Olefin, Wasserstoff, Kohlenoxiden und
nichtumgesetztem Alkan bildet,

25

(b) den Produktstrom der Stufe (a) mit Sauerstoff und
gegebenenfalls Wasserdampf vermischt und das Gemisch
unter zur Bildung des ungesättigten Aldehyds geeigne-
ten Bedingungen über einen Oxidationskatalysator
führt und hierbei einen Produktstrom aus ungesättigtem
30 Aldehyd, nichtumgesetztem Alkan, nichtumgesetztem
Olefin, Sauerstoff und Kohlenoxiden bildet und

35

(c) diesen Aldehyd aus dem Produktstrom der Stufe (b)
gewinnt.

- 1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Alkan Propan verwendet und als Aldehyd
Acrolein bildet.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Stufe (a) der Dehydrierung unter Einleiten von
Propan und Wasserdampf in einem Verhältnis von etwa
1:0,5 bis 1:10 bei einer Temperatur von etwa 400 bis 700°C
und einem Überdruck von bis zu etwa 10 bar durchführt und
10 hierbei einen Dehydrierungskatalysator verwendet, der ein
Edelmetall aus der Gruppe VIII des Periodensystems oder
ein Grundmetalloxid auf einem Träger enthält.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Alkan Isobutan verwendet und als Aldehyd
Methacrolein bildet.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Stufe (a) der Dehydrierung unter Einleiten
von Isobutan und Wasserdampf in einem Verhältnis von
etwa 1:1 bis 1:10 bei einer Temperatur von etwa 300 bis
700°C und einem Überdruck von etwa 2 bis 10 bar durchführt
und hierbei einen Dehydrierungskatalysator verwendet, der
ein Edelmetall aus der Gruppe VIII des Periodensystems
25 oder ein Grundmetalloxid auf einem Träger enthält.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man ferner
30 (d) vom nach der Stufe (b) gebildeten Produktstrom nach
daraus erfolgter Gewinnung des Aldehyds den in Stufe
(a) gebildeten Wasserdampf, die in den Stufen (a)
und (b) gebildeten Kohlenoxide und den in Stufe (b)
nichtumgesetzten Sauerstoff abtrennt und hierbei
35 einen verarmten Produktstrom bildet und

- 1 (e) den verarmten Produktstrom der Stufe (d) als
Beschickung in die Stufe (a) rückführt.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Produktstrom der Stufe (b) nach daraus erfolg-
ter Gewinnung des Aldehyds von Sauerstoff und Wasserstoff
befreit, indem man diesen Produktstrom über einen Oxida-
tionskatalysator unter Bedingungen umsetzt, bei denen
der Wasserstoff unter Bildung von Wasser oxidiert wird,
10 während Alkan und Olefin praktisch nichtoxidiert zurück-
bleiben.

15 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Produktstrom der Stufe (b) nach daraus erfolg-
ter Gewinnung des Aldehyds von nichtumgesetztem Alkan
und Olefin befreit, indem man diese beiden Bestandteile
zuerst in einer Flüssigkeit absorbiert, dann von der
Flüssigkeit abstreift und schließlich als Beschickung in
die Stufe (a) rückführt.

20 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Produktstrom der Stufe (a) mit molekularem
Sauerstoff vermischt und das Gemisch unter Bedingungen
über einen Oxidationskatalysator führt, bei denen der
25 Wasserstoff selektiv oxidiert wird, während Olefin,
Alkan und sonstige Kohlenwasserstoffe praktisch nicht-
oxidiert zurückbleiben, und erst dann die Stufe (b)
durchführt.

30 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Produktstrom der Stufe (a) bezüglich seines
Olefingehalts anreichert.

1 Beschreibung

- Die Erfindung bezieht sich allgemein auf die Herstellung ungesättigter Aldehyde, Säuren und ihre Ester. Sie
- 5 betrifft einmal die Herstellung von Methacrolein, das beim zweistufigen Verfahren bei der Herstellung von Methacrylsäure aus Isobutylen oder tertiärem Butylalkohol einen Vorläufer von Methacrylsäure darstellt.
- 10 Bei den bekannten Verfahren wird normalerweise Isobutylen oder tertiärer Butylalkohol in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff über einen Katalysator unter Bildung von Methacrolein umgesetzt. Das Methacrolein wird dann abgetrennt und über einen anderen Katalysator in der Dampf-
- 15 phase mit molekularem Sauerstoff zu Methacrylsäure umgesetzt. Die Methacrylsäure wird anschließend mit einem geeigneten Alkohol umgesetzt, wodurch sich ein Methacrylsäureester ergibt.
- 20 Zum anderen Mal bezieht sich die Erfindung auf die Herstellung von Acrolein oder Acrylsäure aus Propan nach einem ähnlichen Verfahren wie dem oben für die Herstellung von Methacrolein oder Methacrylsäure beschriebenen Verfahren.
- 25 Als Beschickung für dieses Verfahren verwendet man bisher im allgemeinen das ungesättigte Olefin oder den dazu äquivalenten Alkohol. Jeder dabei eventuell vorhandene gesättigte Kohlenwasserstoff wird hiernach als praktisch
- 30 inert angesehen, da es dabei - wenn überhaupt - nur zu einer geringen Oxidation kommt. Wirtschaftliche Überlegungen sprechen jedoch für den Einsatz von Alkanen als Beschickungen zur Herstellung ungesättigter Aldehyde und Säuren. So wird beispielsweise bekanntlich Isobutan
- 35 durch Dehydrierung in Isobutylen überführt, das sich vielfach verwenden läßt, wie beispielsweise bei der Herstellung von tertiärem Butylalkohol, Methyltertiärbutylether oder Butylkautschuk. Solche Dehydrierungsver-

- 1 fahren könnten zur Herstellung von Isobutylen verwendet werden, das sich dann als Beschickungsmaterial bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Methacrolein verwenden ließe. Eine Abtrennung und Reinigung des Isobutylens
- 5 würde dabei die Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure jedoch unwirtschaftlich gestalten. Gleiches würde auch für die Umwandlung von Propan zu Acrolein oder Acrylsäure gelten.
- 10 Integrierte Verfahren werden normalerweise nicht allgemein eingesetzt, da die bei der Dehydrierung entstehenden Nebenprodukte abgetrennt werden müssen, weil sie bei der nachfolgenden Weiterverwendung des Olefins nicht vorhanden sein dürfen, da es sonst zu einer Verunreinigung des
- 15 jeweiligen Endprodukts kommt. Das vorliegende Verfahren bezieht sich nun auf ein integriertes Verfahren, bei welchem die Dehydrierung von Isobutan mit der Oxidation des erhaltenen Isobutylens zu Methacrolein in kontinuierlicher Weise und ohne dazwischen erfolgende Abtrennung des Iso-
- 20 butylens kombiniert ist. Ein entsprechendes Verfahren kann auch mit Propan als Beschickung unter Bildung von Acrolein oder Acrylsäure durchgeführt werden.

- Aus US-PS 3 470 239 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure oder Methylmethacrylat ausgehend
- 25 von Isobutan als Beschickung bekannt, bei dem tertiäres Butylhydroperoxid als Zwischenprodukt gebildet wird. Isobutan wird zu einem Hydroperoxid oxidiert und dann zur Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure verwendet. Bei
- 30 dieser Oxidation wird tertiärer Butylalkohol als Nebenprodukt gebildet, der sich dann in einem herkömmlichen Oxidationsverfahren als Beschickung zur Herstellung von Methacrolein verwenden läßt. Isobutan dient infolgedessen
- 35 nur indirekt als Beschickung für die Herstellung von Methacrolein.

1 Aus GB-PS 1 340 891 ist ein Verfahren zur Herstellung von
Isobutylen und/oder Methacrolein durch Umsetzung von
Isobutan und Sauerstoff über eine Reihe Grundmetalloxid-
5 katalysatoren bekannt. Die Umwandlung von Isobutan ist ziem-
lich niedrig, und es müssen daher hohe Konzentrationen
an Isobutylen angewandt werden, damit die Nettomenge an
gebildetem Isobutylen oder Methacrolein für ein brauchba-
res Verfahren ausreichend ist. Eine dazu parallele Reak-
tion ergibt auch Propan.

10 In US-PS 4 260 822 wird ein Verfahren zur Direktoxidation
von Isobutan zu Methacrylsäure in einer einzigen Stufe
beschrieben, bei welchem zur Überwindung der verhältnis-
mäßig niedrigen Umwandlung von Isobutan zum gewünschten
15 Produkt jedoch wiederum große Mengen Isobutan verwendet
werden. In der gleichen Weise läßt sich danach auch
wiederum Propan zu Acrylsäure oxidieren.

20 Die obigen Einstufenverfahren sind nicht wirtschaftlich,
da die Umwandlungen ziemlich niedrig sind, so daß große
Mengen an nichtumgesetzter Beschickung gehandhabt und
rückgeführt werden müssen, damit sich eine hohe Gesamt-
umwandlung an Isobutan ergibt. Weiter verfügen auch die
dabei verwendeten Katalysatoren nicht über eine solche
25 Lebensdauer, wie man sie bei zufriedenstellenden techni-
schen Verfahren braucht.

Außer zur Herstellung von Methacrylsäure läßt sich Iso-
butylen auch noch für eine Reihe anderer Zwecke verwenden,
30 so daß es eine Reihe von Verfahren gibt, durch die Iso-
butan in Isobutylen überführt werden kann. Ein solches
Verfahren geht beispielsweise aus US-PS 3 784 483 hervor,
und dieses Verfahren besteht in einer in Anwesenheit eines
Kobalt-, Eisen- und Phosphorkatalysators ablaufenden
35 oxidativen Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen oder
von Propan zu Propylen. Ein ähnliches Verfahren geht aus
GB-PS 1 340 891 hervor, wobei abweichend davon jedoch im

1 allgemeinen höhere Verhältnisse von Isobutan zu Sauer-
stoff (etwa 4:1) angewandt werden. Bei dem aus US-PS
3 479 416 bekannten Verfahren wird in Abwesenheit von
Sauerstoff unter Verwendung eines Metallkatalysators
5 gearbeitet, der vor allem Chrom, Molybdän und Vanadium
enthält. Bei einer Gruppe anderer Patente, zu denen auch
die US-PS 4 083 883 gehört, werden Paraffine, insbeson-
dere normale Paraffine, in Anwesenheit eines Edelmetalls
in Kombination mit Promotormetallen auf einem Träger
10 dehydriert.

Weitere Verfahren dieser Art gehen aus US-PS 3 692 701,
US-PS 4 005 985 und US-PS 4 041 099 hervor. Bei diesen
Verfahren werden Butane unter Verwendung großer Mengen
15 an Wasserdampf über einen Katalysator aus Platin und
Zinn auf Zinkaluminat dehydriert, wodurch das entspre-
chende Buten in hoher Selektivität gebildet wird. Ent-
sprechendes gilt auch für die Dehydrierung von Propan zu
Propylen. Mit diesen Verfahren lassen sich verhältnis-
20 mäßig hohe Umwandlungen erzielen. Verfahren zur Dehy-
drierung von Paraffinen gehen auch aus US-PS 4 144 277
und US-PS 4 176 140 hervor, wonach Zinktitanatkatalysa-
toren verwendet werden.

25 In EP-OS 0 042 252 wird ein Verfahren zur Herstellung
von Isobutylen durch Dehydroisomerisierung von n-Butan
über einen Trägerkatalysator beschrieben, der ein Ele-
ment oder eine Verbindung aus der Gruppe IIIA des
Periodensystems der Elemente enthält, und zwar insbeson-
30 dere Gallium.

Verfahren zur Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein
gehen aus einer Reihe von Patenten hervor. Von besonderem
Interesse im Zusammenhang mit dem vorliegenden Verfahren
35 ist dabei die GB-OS 2030885A, wonach Methacrolein zusam-
men mit Sauerstoff und Wasserdampf über einen Katalysa-
tor auf Molybdänbasis geführt wird und sich Methacrolein
in hoher Umwandlung und Selektivität ergibt.

1 In einer Reihe von Patenten werden auch Verfahren zur
Oxidation von Propylen zu Acrylsäure beschrieben, wie
beispielsweise in EP-PS 0 000 663 und US-PS 3 954 855.
5 Diese Verfahren werden allgemein zweistufig durchgeführt,
damit sich die besten Ausbeuten an Acrylsäure ergeben.
In der ersten Stufe wird Propylen in der Dampfphase
über einen promotorhaltigen Molybdänkatalysator zu
Acrolein oxidiert und der bei dieser Reaktion anfallende
Produktstrom dann unter Zusatz von Sauerstoff über einen
10 zweiten promotorhaltigen Molybdänkatalysator geleitet,
um so Acrylsäure zu bilden.

Auf Basis des oben diskutierten Standes der Technik
könnte man nun ein Mehrstufenverfahren zusammenstellen,
15 wonach ein Alkan in Anwesenheit oder Abwesenheit von
Sauerstoff zu den entsprechenden Olefinen dehydriert
würde, die dann nach Abtrennung und Reinigung in eine
zweite Stufe eingeführt würden, in der durch Oxidation
des jeweiligen Olefins der entsprechende ungesättigte
20 Aldehyd gebildet würde. In dieser Weise ließe sich ein
kombiniertes Verfahren betreiben, bei welchem lediglich
durch Kombination bekannter Verfahren praktisch das
gesamte in der Beschickung vorhandene Alkan zum entspre-
chenden ungesättigten Aldehyd umgewandelt würde. Ein
25 solches Verfahren würde jedoch keinen wirtschaftlich
brauchbaren Weg zur Herstellung des Aldehyds darstellen.
Die Erfindung bezieht sich demgegenüber auf ein integrier-
tes Verfahren, durch das sich ein Alkan in den ent-
sprechenden ungesättigten Aldehyd umwandeln läßt, ohne
30 daß dabei zuerst das Olefin abgetrennt werden muß.

Bei der Dehydrierung eines Alkans werden ziemliche Mengen
Wasserstoff und geringe Mengen niedermolekularer Kohlen-
wasserstoff gebildet, die bei den bekannten Verfahren
35 vom Produkt abgetrennt werden müssen, wie dies bei-
spielsweise aus US-PS 3 479 416 hervorgeht, bei einem
integrierten Verfahren dagegen der Oxidation des Alkans
zum Aldehyd angepaßt werden müssen. Der Wasserstoff und

- 1 die Nebenprodukte sollten den Oxidationskatalysator und
seine Leistung nicht beeinträchtigen. So dürfen bei-
spielsweise durch Einwirkung oxidierender Bedingungen auf
die Nebenprodukte keine Verunreinigungen gebildet werden,
5 die die Qualität des gewünschten Aldehyds verschlechtern.
Ferner darf durch die Gegenwart von Wasserstoff im
Oxidationsreaktor auch kein explosives Gemisch gebildet
werden.
- 10 Bei der Stufe der Oxidation kommt es zur Bildung von
Kohlenoxiden als Nebenprodukten und einer gewissen Menge
niedermolekularer sauerstoffhaltiger Verbindungen, wobei
zugleich Sauerstoff in die Gase eingeführt wird, was im
anschließenden Dehydrierungsreaktor zu Störungen führt.
- 15 Eine Rückführung eines vereinigten Produktstroms vom
Oxidationsreaktor in die Dehydrierungsstufe bereitet
daher bestimmte Probleme, die vor allem für das inte-
grierte erfindungsgemäße Verfahren gelten. Das vorliegende
Verfahren ermöglicht nun eine Anpassung und einen Aus-
20 gleich der Probleme, zu denen es durch die Integration
der bekannten Verfahren kommt, durch Anwendung bestimmter
Methoden, wie sie im folgenden näher beschrieben werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer Dehy-
25 drierung von Alkanen unter Bildung der entsprechenden
Olefine, die dann zu den ungesättigten Aldehyden oxi-
diert werden. Hiernach läßt sich beispielsweise Meth-
acrolein ausgehend von Isobutan in einem ingetrierten
Verfahren herstellen, bei welchem Isobutan zuerst zu
30 Isobutylen dehydriert wird, das dann unmittelbar, näm-
lich ohne Abtrennung von Isobutylen vom bei der Dehy-
drierung anfallenden Produktstrom, durch Zugabe von
Sauerstoff und anschließende Oxidation in Methacrolein
überführt wird. Wahlweise kann man eine gewisse Menge
35 der bei der Dehydrierung anfallenden Nebenprodukte vor
Durchführung der Stufe der Oxidation auch entfernen und
hierdurch das Isobutylen anreichern. Dies läßt sich
beispielsweise durch eine selektive Oxidation von Wasser-

1 stoff zu Wasser oder eine Teilkondensation des im Produkt-
strom enthaltenen Wassers erreichen. Das gewünschte
Methacrolein kann durch Auswaschen oder Abschrecken des
bei der Oxidation anfallenden Produktstroms gewonnen
5 werden, der ferner auch nichtumgesetztes Isobutan, Iso-
butylen und Sauerstoff sowie Wasserstoff, Kohlenoxide
und verschiedene Kohlenwasserstoffnebenprodukte enthält,
die bei der Dehydrierung und der Oxidation gebildet
werden. Dieses Verfahren kann in entsprechender Weise
10 auch unter Verwendung von Propan als Beschickung durch-
geführt werden.

Bei einigen Ausführungsformen der Erfindung gewinnt man
zuerst das Methacrolein und trennt dann Sauerstoff,
Wasserstoff und Kohlenoxide vom bei der Oxidation an-
fallenden Produktstrom durch katalytische Reaktionen
oder Absorptionstechniken ab, während man die restlichen
Gase, die nichtumgesetztes Isobutan und Isobutylene
enthalten, wieder in die Stufe der Dehydrierung einführt.
Eine bevorzugte Methode zur Abtrennung von Sauerstoff
und Wasserstoff besteht in deren Umsetzung über einen
geeigneten Oxidationskatalysator unter Bedingungen, die
eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs ergeben,
jedoch praktisch keinen Einfluß auf das vorhandene Iso-
butylene und Isobutan haben. Zu hierzu geeigneten Kataly-
satoren gehören Platin oder andere Edelmetalle aus der
Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente auf Aluminium-
oxid oder auf sonstigen Trägern. Die Oxidation des Wasser-
stoffs wird bei einer Temperatur durchgeführt, die eine
selektive Oxidation des Wasserstoffs erlaubt. Bei Verwen-
dung eines Katalysators von Platin auf Aluminiumoxid
können solche Oxidationen bei verhältnismäßig niedrigen
Temperaturen, beispielsweise bei Umgebungstemperatur,
gestartet werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform
des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die der Oxidations-
reaktion zugeführte Sauerstoffmenge so eingestellt, daß
sich eine nur begrenzte Menge hiervon im Produktstrom
ergibt, so daß der bei der Dehydrierung gebildete Wasser-

1 stoff den gesamten Sauerstoff verbraucht, der nach
erfolgter Oxidation des Isobutylens zum Methacrolein
noch übrig ist.

5 Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Verfahrens absorbiert man das im Produktstrom nach
erfolgter Abtrennung des Aldehyds zurückbleibende Alkan
und das Olefin mit einer geeigneten Flüssigkeit, bei-
spielsweise einem Paraffinöl mit 8 bis 10 Kohlenstoff-
10 atomen. Die dabei anfallenden Gase können zur Gewinnung
darin enthaltener wertvoller Bestandteile gewünschten-
falls weiterverarbeitet werden, oder sie können auch
verbrannt oder sonstwie beseitigt werden. Bei dieser
Ausführungsform des Verfahrens sind Wasserstoff und
15 Sauerstoff in den Abfallgasen enthalten, so daß lediglich
die nichtumgewandelten Kohlenwasserstoffe wieder der
Dehydrierung zugeführt werden.

20 Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Verfahrens werden die bei der Dehydrierung anfallenden
Produktgase teilweise aufgetrennt, wobei man die anfallen-
den konzentrierten C_3 -oder C_4 -Kohlenwasserstoffe, nämlich
Propylen/Propan oder Isobutylen/Isobutan, dann der Stufe
der Oxidation zuführt.

25 Die Dehydrierung des Alkans zum Olefin wird durch Dampf-
phasenreaktion über einen geeigneten Katalysator durchge-
führt, bei dem es sich um Platin-Zinn auf Zinkaluminat
oder sonstige Edelmetallkatalysatoren und Katalysatoren
30 auf Basis von Grundmetallen handeln kann. Bei Verwendung
von Platin-Zinn auf Zinkaluminat als Katalysator wird
die Dehydrierung bei einer Temperatur von etwa 400 bis
700°C und bei einem Überdruck von bis zu etwa 10 bar
durchgeführt.

35

- 1 Die Oxidation des Alkans zum Aldehyd kann ebenfalls über
geeignete Katalysatoren durchgeführt werden, wie Kata-
lysatoren auf Basis gemischter Grundmetalloxide,
insbesondere von Katalysatoren auf Basis von Molybdän-
5 oxid, und vor allem Katalysatoren, die
Oxide von Molybdän, Wismuth, Kobalt, Eisen, Nickel,
Thallium, Antimon, Siliciumdioxid und ein oder mehr
Alkalimetalle enthalten.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung
weiter beschrieben. In ihr zeigen:
- Figur 1 ein Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- 15 Figur 2 ein vereinfachtes Fließschema für die Herstel-
lung von Methacrolein ausgehend von Isobutan
nach einer Ausführungsform der Erfindung,
- 20 Figur 3 ein vereinfachtes Fließschema für die Herstel-
lung von Methacrolein ausgehend von Isobutan
nach einer zweiten Ausführungsform der Erfin-
dung,
- 25 Figur 4 ein Blockdiagramm für die Herstellung von Acryl-
säure ausgehend von Propan nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein integriertes Verfahren aus einer Kombination der Dehydrierung eines Alkans, insbesondere von Propan oder Isobutan, zum entsprechenden Olefin, wie Propylen oder Isobutylen, und der nachfolgenden Oxidation von Propylen oder Isobutylen zu Acrolein oder Methacrolein, wobei zwischen diesen beiden Reaktionen jedoch keine Reinigung von Propylen oder Isobutylen vorgenommen wird. Der als Produkt erhaltene Aldehyd wird zum weiteren Gebrauch abgetrennt, und nichtumgesetztes Olefin und Alkan können nach Abtrennung der Nebenprodukte gewünschtenfalls wieder in

- 1 die Stufe der Dehydrierung eingeführt werden. Eine schematische Ansicht eines solchen vollständigen Verfahrens geht aus Figur 1 hervor.
- 5 Das Verfahren wird im einzelnen zwar im Zusammenhang mit Isobutan genau beschrieben und diskutiert, es kann jedoch genauso gut auch auf Propan angewandt werden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren hebt sich von den Verfahren des Standes der Technik dadurch ab, daß bei ihm die beiden Reaktionen so betrieben werden, daß der bei der Dehydrierung 10 anfallende Produktstrom direkt in die Oxidation 12 eingeführt werden kann, wo Isobutylen zu Methacrolein umgewandelt wird. Im Gegensatz dazu wird
15 nach dem Stand der Technik eine Abtrennung des Isobutylen von dem bei der Dehydrierung anfallenden Produktstrom für erforderlich gehalten, bevor man dieses der Stufe der Oxidation zuführen kann. Bei der Dehydrierung von Isobutan kommt es zur Bildung großer Mengen Wasserstoff zusammen mit kleinen Mengen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe, so daß das Isobutylen in Anwesenheit
20 ziemlichlicher Mengen Wasserstoff und Nebenprodukte oxidiert werden muß, ohne daß es dabei zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein oder zu einer Oxidation des Wasserstoffs kommt.
25 Im Gegensatz zum Stand der Technik wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Isobutylen zu Methacrolein in Anwesenheit von Wasserstoff und Nebenprodukten aus der Stufe der Dehydrierung oxidieren läßt, ohne daß
30 dabei das Oxidationsverfahren beeinträchtigt wird.

Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man eine Teilabtrennung 11 (Anreicherung) durchführen, indem man den Produktstrom einer
35 bekannten Absorption oder Destillation unterzieht, und so eine an C_4 -Kohlenwasserstoff angereicherte Beschickung für die Stufe der Oxidation 12 bildet. Je nach der Zusammensetzung des bei der Dehydrierung anfallenden

1 Produktstroms kann man hierbei entweder irgendeinen
oder alle der im folgenden genannten Bestandteile ins-
gesamt oder zum Teil abtrennen: Wasserstoff, leichte
Kohlenwasserstoffe und Wasser. Trotz einer solchen Maß-
5 nahme wird immer noch wenigstens zum Teil von den erfin-
dungsgemäßen Vorteilen Gebrauch gemacht, da der Stufe
der Oxidation eine unreine Beschickung zugeführt wird.
Am einfachsten läßt sich diese Anreicherung erreichen,
indem man den Wasserstoff zu Wasser oxidiert und/oder
10 einen Teil des Wassers kondensiert, das in dem bei der
Dehydrierung anfallenden Produktstrom enthalten ist.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird das nach
erfolgter Abtrennung 14 des Methacroleins von dem
15 Produktstrom des Oxidationsreaktors erhaltene Gas, das
nichtumgesetztes Isobutylen und Isobutan enthält, wieder
in die Stufe der Dehydrierung eingeführt. Die Oxidation
von Isobutylen zu Methacrolein wird unter Anwendung eines
Sauerstoffüberschusses durchgeführt, so daß dieser rück-
20 zuführende Strom ziemliche Mengen an Sauerstoff enthält,
die nicht in die Stufe der Dehydrierung eintreten dürfen.
Jeglicher vorhandener Sauerstoff würde nämlich bei der
Arbeitstemperatur umgesetzt werden, wodurch es zu einem
Verlust an C_4 -Komponenten käme. Bei Verfahren, bei denen
25 bei der Dehydrierung Sauerstoff zugegen ist, wird daher
nur mit untergeordneten Sauerstoffmengen in Bezug auf
die Menge an Isobutan gearbeitet. Für die Zusammenstel-
lung eines vollständigen Verfahrens, bei welchem Isobutan
lediglich zu Methacrolein (plus geringen Mengen an
30 Nebenprodukten) umgewandelt wird, ist daher unbedingt
eine Abtrennung 16 von sowohl dem während der Stufe
der Dehydrierung gebildeten Wasserstoff als auch dem
Überschuß an Sauerstoff, der nach der Stufe der Oxidation
noch verbleibt, sowie an Kohlendioxid und sonstigen
35 Nebenprodukten erforderlich. Die von jeder Komponente
im Gas zulässige Menge wird erforderlichenfalls einge-
stellt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wäscht
man das Kohlendioxid aus und zweigt die Nebenprodukte ab,

- 1 nachdem man den Wasserstoff über einen Oxidationskatalysator unter Bedingungen zu Wasser oxidiert hat, die praktisch zu keinem Verlust an C_4 -Komponenten führen. Bei einer anderen Ausführungsform werden Isobutan und
- 5 Isobutylen aus den Abgasen ausgewaschen und zur Rückführung in die Stufe der Dehydrierung gewonnen, während man die ausgewaschenen Gase verwirft.

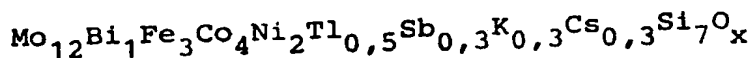
- Bei der Dehydrierung von Isobutan kommt es zur Bildung
- 10 von 1 Mol Wasserstoff pro Mol Isobutylen, wobei infolge der Bildung niedrigmolekularer Nebenprodukte auch noch weiterer Wasserstoff entsteht. Ohne eine Abtrennung des Isobutylens vor der anschließenden Oxidation, wie man dies bei diesem Verfahren macht, werden der Wasserstoff
- 15 und die sonstigen Nebenprodukte in die anschließende Oxidationsreaktion eingeführt. Eine Oxidation der Nebenprodukte zu Verbindungen, die Methacrolein verunreinigen, muß vermieden werden. Eine Oxidation des Wasserstoffes zusammen mit dem Isobutylen ist unerwünscht, weil es
- 20 dabei zu einem Verbrauch an Sauerstoff und zu einer Störung der Oxidation des Isobutylens kommt. Weiter kommt es durch eine Oxidation von Wasserstoff auch zu einer unerwünschten Wärmebildung, einer Erzeugung sogenannter Heißstellen in den Reaktorrohren und einer Erniedrigung
- 25 der Produktivität zum gewünschten Methacrolein. Erfindungsgemäße wurde nun jedoch gefunden, daß sich die Oxidation von Isobutylen überraschenderweise in Anwesenheit von Wasserstoff durchführen läßt, ohne daß es dabei zu einem wesentlichen Verbrauch an Wasserstoff kommt, wie
- 30 das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel 1

- 35 Oxidation von Isobutylen in Anwesenheit von Wasserstoff

Ein Beschickungsgas, das den bei einer Dehydrierung von Isobutan in Anwesenheit von Wasserdampf erwarteten Produkt

1 strom simuliert, wird zusammengemischt und in einen
 Oxidationsreaktor zur Herstellung von Methcarolein
 eingeführt. Dieses Gas ist wie folgt zusammengesetzt:
 7 Volumenprozent t-Butylalkohol, 7 Volumenprozent Wasser-
 5 dampf, 15 Volumenprozent Sauerstoff, 3,2 Volumenprozent
 Wasserstoff und Stickstoff als Rest. Hierbei ist zu
 beachten, daß sich aus t-Butylalkohol durch Dehydrati-
 sierung Isobutylen bildet, so daß t-Butylalkohol im
 10 allgemeinen als Äquivalent für Isobutylen bei der Oxida-
 tionsreaktion angesehen wird. Dieses Beschickungsgas
 wird unter einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 2300 h^{-1}
 und einem Manometerdruck von etwa 1,6 bar über 160 cm³ eines
 Katalysators geleitet, der eine Größe von 3,2 mm Durch-
 15 messer hat und in einem Rohrreaktor mit einem Innendurch-
 messer von 12,7 mm angeordnet ist. Die bei der Umsetzung
 auftretende Wärme wird abgeführt und die Temperatur in
 einer bei solchen Reaktionen üblichen Weise mit einem
 zirkulierenden geschmolzenen Salz eingestellt. Der ver-
 wendete Oxidationskatalysator hat folgende Nominalformel:



Die bei zwei Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in der
 folgenden Tabelle I vergleichsweise zusammengestellt.
 25 Der Versuch 1 zeigt die in Anwesenheit von Wasserstoff
 erhaltenen Ergebnisse, während der Versuch 2 die Ergeb-
 nisse wiedergibt, nach dem die Zufuhr von Wasserstoff
 abgestellt worden ist.

30 Tabelle I

| Versuch Nr. | Reaktor- temperatur °C | Umwandlung von TBA % | prozentuale Selektivität zu | | | | |
|----------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------|------|
| | | | MCHO ⁽¹⁾ | MAA ⁽²⁾ | HOAC ⁽³⁾ | CO _x ⁽⁴⁾ | |
| 35 | 1 | 346 | 85,2 | 83,4 | 3,9 | 2,5 | 8,9 |
| | 2 | 346 | 86,7 | 82,1 | 2,9 | 2,0 | 10,3 |

- 1 (1) MCHO = Methacrolein
(2) MAA = Methacrylsäure
(3) HOAC = Essigsäure
(4) CO_x = Kohlenoxide

5

Die Versuche zeigen nicht als signifikant anzusehene Unterschiede, die jedoch innerhalb der normalen Abweichung der Versuchsmessungen liegen. Die Menge an verbrauchtem Wasserstoff ist infolge der vorhandenen geringen Mengen
10 hiervon nicht genau gemessen worden, doch ergibt sich aus einer Analyse des Reaktorabstroms klar, daß eine geringe Menge des Wasserstoffs oxidiert worden sein muß. Die Versuchsdaten zeigen jedoch, daß dies nur einen geringen oder überhaupt keinen Einfluß auf die Oxidation von Isobutylene zu Methacrolein hat.
15

Ein Zusatz geringer Mengen anderer C₄-Nebenprodukte aus der Dehydrierungsreaktion, beispielsweise von n-Butenen, scheint einen ebenfalls nur geringen oder überhaupt keinen Einfluß
20 auf die Oxidation zu Methacrolein zu haben.

Die Abtrennung 14 des Methacroleins kann unter Einsatz bekannter Methoden durchgeführt werden. Hierzu wird beispielsweise hingewiesen auf US-PS 4 234 519. Dies läßt
25 sich beispielsweise erreichen, indem man den im Isobutylene-Reaktor anfallenden Produktstrom abkühlt und daraus so wasserhaltiges Methacrolein kondensiert und das erhaltene Gas dann zur vollständigen Entfernung des Methacroleins mit einem rezirkulierenden Wasserstrom wäscht. Die
30 anfallenden Methacroleinlösungen können dann irgendwann abgestreift werden, wodurch man einen Methacrolein enthaltenden Dampf erhält, der dann weiterverwendet werden kann. Die Abtrennung von Methacrolein kann auch in anderer Weise geschehen, beispielsweise durch Extraktion mit einem
35 Lösungsmittel und dergleichen.

1 Es wird zwar eine Abtrennung von Methacrolein für eine anschließende Oxidation zu Methacrylsäure (oder zu einem anderen Zweck) gezeigt, doch kann man - sofern der Katalysator die verschiedenen vorhandenen Verbindungen aus-
5 hält - den bei der Stufe der Oxidation 12 anfallenden Produktstrom auch direkt in eine weitere Oxidationsstufe einspeisen und darin das Methacrolein zu Methacrylsäure umwandeln. Die Stufe der Oxidation 12 wird jedoch vorzugsweise so gefahren, daß darin praktisch das gesamte
10 Isobutylen zu Methacrolein umgewandelt wird, bevor man die Oxidation zu Methacrylsäure durchführt.

In der breitesten Ausführungsform beinhaltet das erfindungsgemäße Verfahren eine Kombination aus einer Dehydrierung und einer Oxidation unter Umwandlung von Isobutan
15 zu Methacrolein. Ein solches Kombinationsverfahren ohne dazwischen erfolgende Abtrennung von Isobutylen hat sich überraschenderweise als gangbar erwiesen. Läßt sich der anfallende Nebenproduktstrom, der ziemliche Mengen an
20 Isobutylen und Isobutan enthält, für andere Zwecke verwenden, dann ist eine Rückführung des Gases nicht erforderlich. In einer Reihe von Fällen ist eine Rückführung von nichtumgesetztem Isobutylen und Isobutan jedoch wünschenswert, so daß es bei diesem integrierten Verfahren prak-
25 tisch zu einer Umwandlung von Isobutan zu Methacrolein unter Bildung nur geringer Mengen an Nebenprodukten kommt, ohne daß dabei jemals ein praktisch reiner Isobutylenstrom erzeugt wird. Für eine Rückführung von Gas, das große Mengen an Isobutan und Isobutylen enthält, ist
30 eine Entfernung des bei der Stufe der Dehydrierung gebildeten Wasserstoffs, des bei der Stufe der Oxidation anfallenden Sauerstoffüberschusses und der in beiden Stufen gebildeten Kohlenoxide erforderlich. Darüberhinaus werden auch die leichten und die schweren Nebenprodukte abge-
35 zweigt und die von der Beschickung herrührenden Verunreinigungen entfernt. Zur Entfernung von Kohlendioxid wäscht man normalerweise den gesamten Rückführstrom oder einen Teil des Rückführstroms mit einer Carbonat- oder

- 1 Aminlösung in bekannter Weise derart, daß die gewünschte
Menge an Kohlendioxid beibehalten bleibt. Das Kohlenmon-
oxid wird im Dehydrierungsreaktor in Kohlendioxid über-
führt. Die Anwesenheit dieser Materialien ist weder bei
5 der Stufe der Dehydrierung noch bei der Stufe der Oxida-
tion kritisch, so daß man aus Wirtschaftlichkeitsgründen
eine Ansammlung dieser Gase im Rückführstrom bis zu einer
Konzentration zuläßt, bei der man sie bequem und wirt-
schaftlich entfernen kann. Die leichten und schweren
10 Kohlenwasserstoffnebenprodukte, wie Methan, Ethan, Ethylen,
Propan, Propylen, Pentan und Penten, siedeln bei Tempe-
raturen, die sich von den Siedetemperaturen des Methacro-
leins oder der C_4 -Kohlenwasserstoffe stark unterscheiden,
und sie können daher durch Destillation oder Reinigung
15 von Strömen abgetrennt werden, die diese Nebenprodukte
in angereicherten Mengen enthalten. Der bei der Dehydrie-
rung von Isobutan gebildete Wasserstoff kann unter Anwen-
dung verschiedener Verfahren abgetrennt werden, beispiels-
weise durch katalytische Oxidation, Flüssigphasenabsorp-
20 tion oder Gasphasenadsorption. Bei einer bevorzugten
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt
man den Wasserstoff und den Sauerstoff gleichzeitig unter
Bildung von Wasser durch Umsetzung in einer Dampfphase
über einen geeigneten Oxidationskatalysator unter Bedin-
25 dungen, die eine praktisch gesamte Entfernung des vorhan-
denen Wasserstoffs und Sauerstoffs ergeben. Dies läßt
sich ohne wesentlichen Verlust an C_4 -Komponenten erreichen,
wie noch gezeigt wird.
- 30 Eine Beseitigung des bei der Dehydrierung von Isobutan
als Nebenprodukt entstehenden Wasserstoffs ist dann erfor-
derlich, wenn das nichtumgesetzte Isobutan rückgeführt
werden soll. Die Oxidation von Isobutylen wird - wie oben
gezeigt - so durchgeführt, daß es - wenn überhaupt - nur
35 zu einem geringen Verbrauch von Wasserstoff kommt. Bei
einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Verfahrens wird die Sauerstoffmenge in der Beschickung
für die Oxidation von Isobutylen daher so eingestellt,

- 1 daß der Produktstrom nicht mehr Sauerstoff enthält als mit dem vorhandenen Wasserstoff reagieren kann. Im Dehydrierungsreaktor sollen natürlich weder Sauerstoff noch Wasserstoff in signifikanten Mengen vorhanden sein, da
- 5 dieser zur Erzielung einer maximalen Ausbeute nur mit Isobutan und Wasserdampf als Beschickung betrieben werden soll. Wichtiger ist dabei eine Entfernung von Sauerstoff, weil Wasserstoff in geringer Menge vorhanden sein darf. Es hat sich nun gezeigt, daß Wasserstoff selektiv
- 10 oxidiert werden kann, ohne daß es dabei zu einem Verlust an wertvollem Isobutan oder Isobutylene kommt, und dies wird durch das folgende Beispiel belegt.

15 Beispiel 2

Selektive Oxidation von Wasserstoff

- Ein Beschickungsgas, das das Rückführgas nach Abtrennung
- 20 des Methacroleins als Produkt simuliert, wird in einen Oxidationsreaktor mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm eingespeist, der mit 75 cm³ 3,2 mm großen Aluminiumoxid-pellets gefüllt ist, die eine Oberfläche von etwa 150 m²/g haben und mit 0,3 Gewichtsprozent Platin imprägniert sind.
- 25 Das Gas wird mit einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 2000 h⁻¹ und bei etwa atmosphärischem Druck eingeführt. Dieses Gas setzt sich zusammen aus 30 Volumenprozent Isobutan, 4 Volumenprozent Wasserstoff, 3 Volumenprozent Sauerstoff und 63 Volumenprozent Stickstoff. Die Umsetzung
- 30 wird praktisch bei Umgebungstemperatur durchgeführt, worauf sich dann ergibt, daß praktisch der gesamte Wasserstoff verbraucht ist, vom Isobutan jedoch praktisch nichts verbraucht wurde.
- 35 Die selektive Oxidation von Wasserstoff wird zwar vorzugsweise im Rückführgas durchgeführt, doch läßt sich dies auch in einer vergleichbaren Stufe nach der Dehydrierung des Isobutans und vor der Oxidation des Isobutylens er-

- 1 reichen. Hierbei läßt sich zwar eine Anreicherung des Isobutylens erreichen, doch muß durch geeignete andere Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß kein überschüssiger Sauerstoff in die Stufe der Dehydrierung gelangt.

5

Beispiel 3

Dehydrierung von Propan

10

- Man stellt einen Katalysator her, der zusammengesetzt ist aus 0,4 Gewichtsprozent Pt und 1 Gewichtsprozent In, indem man einen entsprechenden Träger aus Zinkaluminat imprägniert. 50 cm³ dieses Katalysators in Form 3 mm großer Extrudate füllt man in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm. Weitere 250 cm³ des Trägers aus Zinkaluminat gibt man auf die Oberseite des im Reaktor befindlichen Katalysatorbettes. Der Reaktor wird dann unter einer Raumgeschwindigkeit von 400 h⁻¹ bei einem Manometerdruck von 3,5 bar mit einem Gasstrom gespeist, der 1 Mol Propan auf je 2 Mol Wasserdampf enthält. Der Einlaß zum Katalysatorbett wird auf einer vorbestimmten Temperatur gehalten, so daß die Temperatur am Auslaß den endothermen Charakter der Dehydrierungsreaktion widerspiegelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle II hervor.

Tabelle II

| 30 | Versuch | Einlaßtemperatur °C | Prozentuale Umwandlung von Propan | Prozentuale Selektivität von Propylen |
|----|---------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| | 1 | 548 | 23,6 | 95,8 |
| 35 | 2 | 523 | 29,7 | 96,5 |

1 Die Dehydrierung von Propan ergibt 1 Mol Wasserstoff je
Mol Propylen und zusätzlichen Wasserstoff durch Bildung
einer gewissen Menge niedermolekularer Nebenprodukte.
Ohne Abtrennung des Propylens vor der anschließenden
5 Oxidation, wie dies beim vorliegenden Verfahren gemacht
wird, werden Wasserstoff und sonstige Nebenprodukte in
die anschließende Oxidationsreaktion eingeschleppt. Eine
Oxidation der Nebenprodukte zu Verbindungen, die das
Acrolein verunreinigen, muß vermieden werden. Eine Oxida-
10 tion des Wasserstoffs zusammen mit dem Propylen wäre
unerwünscht, weil es hierdurch zu einem Verbrauch an
Sauerstoff und zu einer Störung der Oxidation von Propylen
kommen würde. Eine Oxidation von Wasserstoff wäre zudem
mit einer unerwünschten Wärmetönung verbunden und könnte
15 zur Bildung sogenannter Heißstellen im Katalysator und
Erniedrigung der Produktivität zu Acrolein führen. Über-
raschenderweise hat sich nun jedoch gezeigt, daß die
Oxidation von Propylen in Anwesenheit von Wasserstoff
durchgeführt werden kann, ohne daß es dabei zu einem we-
20 sentlichen Verbrauch an Wasserstoff kommt. Dies wird durch
das folgende Beispiel belegt. Die Anwesenheit von Propan,
welches nicht dehydriert worden ist, scheint die Oxida-
tion von Propylen ebenfalls nicht zu beeinträchtigen.

25

Beispiel 4

Oxidation von Propylen in Gegenwart von Wasserstoff und Propan

30

Nach dem in EP-PS 0 000 663 beschriebenen Verfahren wird
ein dem dortigen Bezugskatalysator A entsprechender
Katalysator hergestellt, der zusammengesetzt ist aus
80 Gewichtsprozent $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$ und
35 20 Gewichtsprozent SiO_2 . 220 cm³ dieses Katalysators
gibt man in Form 4,7 mm großer Pellets in einen aus einem
einzelnen Rohr bestehenden Reaktor mit einem Innendurch-
messer von 12,7 mm. Über den Katalysator führt man dann

- 1 mit einer Raumgeschwindigkeit von 1200 h^{-1} ein Beschickungsgas aus 5 Volumenprozent Propylen, 20 Volumenprozent Wasserstoff und 12 Volumenprozent Sauerstoff. Der Druck im Katalysator beträgt etwa 1,73 bar. Eine gaschromatographische Analyse des Produktstroms führt zu den in der folgenden Tabelle III für die Versuche 3 bis 6 angegebenen Ergebnissen.

Tabelle III

| 10 | Versuch | Zeit h | Temperatur °C | Prozentuale | Prozentuale |
|----|---------|-----------|------------------|-------------------------------|---|
| | | | | Umwandlung von Propylen | Selektivität zu Acrolein und Acrylsäure |
| 15 | 3 | 78,0 | 310 | 91,1 | 87,4 |
| | 4 | 81,0 | 310 | 90,6 | 86,3 |
| | 5 | 93,5 | 310 | 90,5 | 87,7 |
| | 6 | 99,5 | 310 | 90,1 | 89,7 |
| 20 | 7 | 102 | 310 | 94,2 | 86,6 |
| | 8 | 115 | 309 | 92,6 | 88,7 |
| | 9 | 124 | 309 | 92,5 | 87,9 |
| | 10 | 139 | 309 | 89,3 | 87,2 |
| 25 | 11 | 147 | 309 | 91,4 | 85,6 |
| | 12 | 156 | 310 | 93,7 | 86,7 |
| | 13 | 180 | 309 | 92,9 | 86,9 |
| 30 | | | | | |

- 35 Nach erfolgter Ermittlung der Leistung des Katalysators lediglich mit einer Propylenbeschickung versetzt man das Beschickungsgas mit Wasserstoff, um auf diese Weise wenigstens zum Teil die Bedingungen zu simulieren, die bei einer Oxidationsreaktion herrschen würden, wenn man durch Dehydrierung von Propan gebildetes Propylen zuführen würde. Das vorher bereits verwendete Gemisch wird daher zusätzlich mit 4 Volumenprozent Wasserstoff versetzt. Die

1 dabei erhaltenen Ergebnisse sind in obiger Tabelle III
bei den Versuchen 7 bis 10 zusammengefaßt. Wie ersichtlich,
werden hierbei praktisch die gleichen Ergebnisse wie bei
den Versuchen 3 bis 6 erzielt. Diese Ergebnisse lassen
5 zusammen mit den im Reaktor herrschenden Arbeitsbedin-
gungen den Schluß zu, daß praktisch kein Wasserstoff
oxidiert wird.

Die Zufuhr von Wasserstoff wird unterbrochen und die
10 Oxidationsreaktion unter Zusatz von 4 Volumenprozent
Propan fortgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse
gehen aus der obigen Tabelle III zusammen mit den Versuchen
11 bis 13 hervor. Auch hierbei gelangt man wiederum zu
praktisch den gleichen Ergebnissen wie bei den Versuchen
15 3 bis 6, was zeigt, daß das Propan die Oxidation von
Propylen nicht beeinträchtigt und selbst nicht oxidiert
wird.

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß sich Propylen in Anwe-
20 senheit von Wasserstoff und Propan oxidieren läßt, nämlich
in Gegenwart der zwei hauptsächlichen Komponenten bei
der Dehydrierung von Propan zu Propylen. Daraus kann der
Schluß gezogen werden, daß eine Integrierung der Dehy-
drierungs- und Oxidationsreaktionen möglich ist.
25

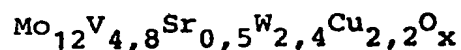
Beispiel 5

30 Oxidation von Acrolein in Anwesenheit von Wasserstoff und Propan

Zur Belegung der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure
und des Einflusses einer Zugabe von Wasserstoff und Propan
zum Beschickungsgas werden Versuche durchgeführt, die
35 denen des Beispiels 1 entsprechen.

- 1 Unter Anwendung des in Beispiel 1 von US-PS 3 954 855 beschriebenen Verfahrens wird ein entsprechender Katalysator hergestellt. Dieser Katalysator ist wie folgt zusammengesetzt:

5



- 73 cm³ dieses Katalysators in Form 4,7 mm großer Pellets gibt man in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 12,7 mm. Der Reaktor ist von einem thermostatisierten Bad umgeben, das für eine gleichmäßige vorbestimmte Temperatur sorgt. Der Reaktor wird mit einem Beschickungsgas aus 6 bis 8 Volumenprozent Acrolein, 51 Volumenprozent Luft und 45 Volumenprozent Wasserdampf beschickt. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 3000 h⁻¹, und der mittlere Reaktordruck liegt leicht über dem Atmosphärendruck. Die dabei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle IV hervor.

20

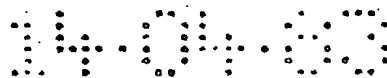
Tabelle IV

| Versuch | Zeit h | Temperatur °C | Prozentuale Umwandlung von Acrolein | Prozentuale Selektivität zu Acrylsäure | |
|---------|-----------|------------------|---|--|------|
| 25 | 14 | 126 | 254 | 92,8 | 89,1 |
| | 15 | 126 | 251 | 84,5 | 89,2 |
| 30 | 16 | 41 | 252 | 86,8 | 88,4 |
| | 17 | 36 | 251 | 80,7 | 87 |

35

1 Wie bei Beispiel 1 gibt man zuerst 4 Volumenprozent
Wasserstoff zu und ersetzt den Wasserstoff dann durch
Propan. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der
obigen Tabelle IV in Form des Versuchs 16 (H_2) und des
5 Versuchs 17 (Propan) hervor. Es besteht zwar ein gewisser
Unterschied in der Umwandlung von Acrolein, doch machen
die Versuche 14 und 15 deutlich, daß die Umwandlung sehr
temperaturempfindlich ist, und die Unterschiede zwischen
den Versuchen 15, 16 und 17 sind nicht als signifikant
10 anzusehen. Die Selektivität zu Acrylsäure ist praktisch
gleich.

Die Figur 2 ist ein vereinfachtes Fließschema und zeigt
eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung mit einem
15 vollständigen Verfahren, bei welchem Isobutan praktisch
zu Methacrolein umgewandelt wird. Frische Isobutan-
beschickung 20 wird im Wärmeaustauscher 22 verdampft und
mit Rückführstrom 24 vereinigt, der hohe Mengen an Isobutan
und Isobutylen enthält. Der vereinigte Strom 26 wird dann
20 im Wärmeaustauscher 28 auf eine solche Temperatur erhitzt,
daß sich nach seiner Vereinigung mit der erforderlichen
Menge an Wasserdampf 30 eine Temperatur ergibt, die für
die Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen geeignet ist.
Die Menge an verwendetem Wasserdampf muß auch für die
25 anschließende Oxidation des Isobutylens zu Methacrolein
geeignet sein. Der Wasserdampf wird, wie ersichtlich, als
frische Dampfbeschickung zugeführt. Wenn man dies tut,
dann wird das bei den Reaktionen gebildete Wasser schließ-
lich vom Boden des Methacroleinabstreifers 46 aus dem
30 System entfernt. Da bei dem Verfahren reines Wasser gebil-
det wird, kann man dieses Wasser zur Bildung des für das
Verfahren benötigten Wasserdampfes verwenden. In beiden
Fällen führt man einen Beschickungsstrom, der Isobutan
und Wasserdampf in Molverhältnissen zwischen 1:1 und 1:10,
35 vorzugsweise zwischen 1:2 und 1:5, enthält, bei Tempera-
turen zwischen etwa 400 und 700°C, vorzugsweise etwa
650°C, und Manometerdrücken zwischen etwa 2 und 10 bar, vor-
zugsweise etwa 3 bar, in den Reaktor 32 ein, in welchem



- 1 etwa 40 bis 50 % des Isobutans unter einer Selektivität
von 90 % oder darüber zu Isobutylen umgewandelt werden.

- Für dieses Verfahren lassen sich die verschiedensten
5 bekannten Katalysatoren verwenden, und die Bedingungen
der Durchführung dieser Umsetzung sind abhängig vom
jeweils gewählten Katalysator. Besonders geeignet ist für
dieses Verfahren ein Katalysator auf Basis von Platin,
wie er für diesen Zweck aus US-PS 4 005 985 hervorgeht.
10 Platin und Zinn auf einem Träger aus Zinkaluminat ergeben
zwar eine gute Leistung, doch lassen sich auch andere
Katalysatoren verwenden, zu denen Platin und Rhenium
oder Indium auf Zinkaluminat als Träger gehören. Für die
Dehydrierung von Isobutan zu Isobutylen können auch
15 andere Edelmetalle aus der Gruppe VIII des Periodensystems
der Elemente allein oder in Kombination auf verschiedenen
Trägern bekannter Art eingesetzt werden.

- Zu anderen möglichen Trägern gehören Aluminiumoxid,
20 sonstige Erdalkalimetallaluminate und seltene Erdmetall-
aluminate unter Einschluß von Lanthan. Es können auch
Promotoren verwendet werden, wie Zinn, Blei, Antimon
und Thallium. Ferner lassen sich auch Grundmetallkataly-
satoren, nämlich Katalysatoren auf Basis unedler Metalle
25 verwenden, wie die aus US-PS 3 479 416 und US-PS 3 784 483
hervorgehenden Katalysatoren auf Basis von Chrom-,
Zirkon-, Titan-, Magnesium- und Vanadiumoxiden, oder die
aus US-PS 4 176 140 und US-PS 4 144 277 hervorgehenden
Katalysatoren auf Basis von Zinktitanat. Die Erfindung
30 ist nicht auf den Einsatz spezieller Katalysatorformu-
lierungen beschränkt.

- Bei der vorliegenden Verfahrensart kommt es selbstver-
ständlich zu einer raschen Deaktivierung des Katalysators,
35 so daß dieses Verfahren am besten unter Verwendung von
Mehrfachreaktoren durchgeführt wird, damit eine häufige
Regenerierung möglich ist. Die Einzelheiten solcher
Arbeitsweisen bilden jedoch nicht Teil der Erfindung. Die

1 Dehydrierungsreaktion verläuft endotherm, so daß die
Temperatur des den Reaktor 32 verlassenden Produktstroms
größenordnungsmäßig um 100 bis 200°C niedriger ist als
die am Reaktoreinlaß herrschende Temperatur. Dies wird
5 beeinflusst von der Menge an verwendetem Wasserdampf, dem
Zustand des Katalysators und der Strenge der gewählten
Reaktionsbedingungen.

Der aus dem Dehydrierungsreaktor kommende Produktstrom
10 wird im Wärmeaustauscher 34 auf eine zur Einspeisung in
den Oxidationsreaktor 38 geeignete Temperatur abgekühlt
und mit einem Sauerstoffstrom 36 vereinigt, wodurch sich
eine geeignete Beschickung für die Oxidation von Iso-
butylen zu Methacrolein ergibt. Die Verwendung von prak-
15 tisch reinem Sauerstoff wird bevorzugt, obwohl auch mit
weniger reinem Sauerstoff gearbeitet werden kann, wenn
durch geeignete Mittel dafür gesorgt ist, daß die zusätz-
lichen inerten Gase, die gewöhnlich vorhanden sind, abge-
zweigt werden. Die Umsetzung wird unter üblichen Bedin-
20 gungen durchgeführt, nämlich bei Temperaturen im Bereich
von etwa 300 bis 400°C, Manometerdrücken von etwa 1 bis 8 bar
und Raumgeschwindigkeiten in der Größenordnung von
2000 bis 3000 h⁻¹. Es wird ein geeigneter Oxidationskataly-
sator verwendet, und zwar normalerweise ein Gemisch aus
25 Grundmetalloxiden, insbesondere solchen auf Basis von
Molybdän, und vor allem ein Katalysator, der die Elemente
Molybdän, Wismuth, Kobalt, Eisen, Nickel, Thallium,
Antimon und ein oder mehrere Alkalimetalle enthält.
Gewöhnlich wird mit einem Rohrreaktor gearbeitet, bei
30 welchem sich der pelletisierte Katalysator im Inneren
von Rohren befindet, die zur Abführung der Reaktionswärme
von einer Wärmeübertragungsflüssigkeit umgeben sind. Nor-
malerweise werden 60 bis 95 % des dem Reaktor zugeführten
Isobutylens zu Methacrolein umgewandelt, wobei auch
35 geringe Mengen an Methacrylsäure und Essigsäure sowie
weniger signifikante Mengen an leichteren und schwereren
Nebenprodukten gebildet werden. Eine bestimmte Menge des
Isobutylens wird zu Kohlenoxiden und Wasser verbrannt.

- 1 Wird der Reaktor so betrieben, daß praktisch das gesamte Isobutylene oxidiert wird, dann kann man den Reaktorabstrom auch direkt in eine zweite Oxidationsstufe einführen, um hierdurch Methacrolein zu Methacrylsäure weiter zu
5 oxidieren.

Das erhaltene Gasgemisch kann abgekühlt und zu einem Absorptionsturm 42 geführt werden, in welchem Methacrolein in einem Strom aus rezirkulierendem Wasser 44 bei Temperaturen im Bereich von etwa 15 bis 20°C absorbiert wird.
10 Es wird praktisch das gesamte Methacrolein in einer Lösung gewonnen, die bis zu etwa 2 Molprozent Methacrolein enthält. Diese Lösung kann bis zum weiteren Gebrauch aufbewahrt werden oder direkt in einen Methacrolein-
15 abstreifer 46 geführt werden, in welchem Methacrolein bei niedrigerem Druck und unter Anwendung von Wärme vom Wasser abgestreift und als seitlicher Dampfstrom abgezogen wird. Das abgestreifte Wasser 44 wird in den Kopf des Methacroleinabsorbers 42 eingeführt und so weiter
20 verwendet. Das beim Verfahren gebildete Wasser 49 wird entweder der Kanalisation zugeführt oder als Wasserdampf in die Stufe der Dehydrierung rückgeführt. Die den Kopf des Methacroleinabsorbers 42 verlassenden leichten Gase enthalten große Mengen an Isobutylene und Isobutan zusammen
25 mit geringeren Mengen an Kohlenoxiden, Wasserstoff, Sauerstoff und leichten Verunreinigungen. Diese Gase werden im Verdichter 48 komprimiert, wenn man sie als Rückführstrom zur weiteren Umwandlung der darin enthaltenen C₄-Kohlenwasserstoffe zu Methacrolein ruckleiten möchte.
30 Der Strom kann ganz oder teilweise zur Entfernung von Kohlendioxid gewaschen werden, wie dies durch den Wäscher 50 nur schematisch angedeutet ist, da es sich hierbei um dem Fachmann geläufige Maßnahmen handelt. Für ein solches Waschen verwendet man beispielsweise ein Amin
35 oder heißes Carbonat. Zur Verhinderung einer Ansammlung leichter Verunreinigungen, wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan und Propylen, kann man vom Rückleitstrom 51 in der angegebenen Weise einen Zweigstrom 15 abführen.

- 1 Das Gas enthält immer noch ziemliche Mengen an bei der Dehydrierung von Isobutan gebildetem Wasserstoff und an dem Oxidationsreaktor zugeführtem überschüssigem Sauerstoff. Beide Bestandteile müssen entfernt werden. Nach
- 5 einer Ausführungsform der Erfindung wird die Sauerstoffmenge, die dem Reaktor 38 zugeführt wird, so eingestellt, daß im Abstrom nicht mehr Sauerstoff zurückbleibt als mit dem bei der Dehydrierungsreaktion gebildeten Wasserstoff umgesetzt werden kann. Eine solche Oxidation wird
- 10 im Oxidationsreaktor 52 unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, durch den sich Wasserstoff unter verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ohne wesentliche Beeinträchtigung der C₄-Komponenten oxidieren läßt, wie dies oben im Beispiel 2 gezeigt worden ist.
- 15 Für diesen Zweck lassen sich verschiedene Oxidationskatalysatoren verwenden, wie beispielsweise Edelmetalle oder Grundmetalle. Platin oder Palladium auf Aluminiumoxid haben sich als besonders brauchbar erwiesen, da die
- 20 Reaktion mit ihnen nahe Umgebungstemperatur gestartet werden kann. Es kann jedoch jede geeignete Temperatur bis zu etwa 400°C angewandt werden. Wahlweise kann man auch einen Katalysator aus Platin und Zeolith als Träger verwenden, der so ausgelegt ist, daß die C₄-Kohlenwasser-
- 25 stoffe nicht beeinträchtigt werden. Solche Katalysatoren eignen sich für eine vollständige Oxidation von Wasserstoff zu Wasser ohne Oxidation der C₄-Komponenten. Der Rückführstrom wird daher über den jeweiligen selektiven Oxidationskatalysator 52 geführt, um so sowohl Wasser-
- 30 stoff als auch Sauerstoff abzutrennen, worauf man ihn zur weiteren Behandlung in den Dehydrierungsreaktor 32 einführt.
- 35 Die praktische Durchführung des aus dem Fließschema von Figur 2 hervorgehenden Verfahrens wird durch das folgende Beispiel erläutert.

1 Beispiel 6

100 Mol/h eines Beschickungsstroms, der 95 % Isobutan,
3 % n-Butan, 1,5 % Pentane und 0,5 % Propan enthält,
5 werden verdampft und in den Dehydrierungsreaktor einge-
speist, und zwar zusammen mit 378,3 Mol/h eines Rück-
führgasstroms, der 30 % Isobutan und 37 % Isobutylene,
16 % Wasser und praktisch weder Sauerstoff noch Wasser-
stoff enthält. Die vereinigten Ströme 26 werden im Wärme-
10 austauscher 28 auf etwa 750°C erhitzt und mit 323 Mol/h
Wasserdampf 30 vermischt, der von einem rückgeführten
und verdampften Strom 49 vom Methacroleinabstreifer 46
stammen kann. Der vereinigte Strom wird mit einer Tempe-
ratur von etwa 650°C in den Dehydrierungsreaktor 32
15 geführt, in welchem etwa 45 % des in der Beschickung vor-
handenen Isobutans zu Isobutylene umgewandelt werden. Der
den Reaktor mit einer Temperatur von etwa 520°C verlas-
sende Produktstrom wird im Wärmeaustauscher 34 auf etwa
130°C abgekühlt und dann mit 171 Mol/h Sauerstoff 36
20 vermischt, bevor er in den Oxidationsreaktor 38 eingeführt
wird, in welchem etwa 82 % des Isobutylens zu Methacrolein
umgewandelt werden. Die den Reaktor 38 unter einer Tem-
peratur von etwa 342°C und einem Manometerdruck von etwa
1,4 bar verlassenden Abgase werden im Wärmeaustauscher
25 40 auf etwa 150°C abgekühlt und in den Absorber 42 geführt,
in welchem das Methacrolein durch eine solche Menge eines
rezirkulierenden Wasserstroms gewonnen wird, daß eine
wässrige Lösung mit einem Methacroleingehalt von etwa
1 bis 2 Molprozent gebildet wird. Diese Lösung wird dann
30 in einem mit einem Rückkocher versehenen Abstreifer 46
unter Bildung eines dampfförmigen Seitenstromprodukts
abgestreift, das 69,7 Mol/h Methacrolein, 6 Mol/h Meth-
acrylsäure und 9,4 Mol/h verschiedener Nebenprodukte
enthält, wie Aceton, Acrolein und Wasser. Das den Kopf
35 des Absorbers 42 verlassende rohe Rückführgas 43 wird
im Verdichter 48 so komprimiert, daß es sich mit der
frischen Beschickung für den Dehydrierungsreaktor 32
vereinigen kann (Manometerdruck etwa 3,9 bar). Die Menge von

1 429 Mol/h Dampf enthält etwa 23,8 % Wasserstoff, 11,9 %
Sauerstoff, 21,9 % Isobutan und 17,2 % Isobutylen. Das
Gas enthält ferner auch Kohlenoxide, die man bis zu einem
5 gewünschten Ausmaß ansammeln läßt und dann durch Aus-
waschen der jeweiligen Nettoproduktion an Kohlendioxid
je Durchlauf durch den Wäscher 50 auf dieser Höhe hält.
Das Gas wird dann durch den selektiven Oxidationsreaktor
52 geführt, in welchem praktisch die Gesamtmenge an Wasser-
stoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser vereinigt
10 wird. Dieser Oxidationsreaktor 52 wird mit einem Gas-
strom von etwa 25°C gespeist, der den Reaktor infolge der
bei der Verbrennung auftretenden Wärmetönung mit einer
Temperatur von etwa 175°C verläßt. Das Gas wird dann als
Rückführstrom 24 mit der frisch verdampften Isobutanbe-
15 schickung 20 vereinigt, wodurch der Kreislauf geschlossen
ist.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfah-
rens geht aus Figur 3 hervor. Darin sind die Dehydrierung
20 von Isobutan zu Isobutylen im Reaktor 32, die anschließen-
de Oxidation von Isobutylen zu Methacrolein im Reaktor
38 und die nachfolgende Gewinnung von Methacrolein gleich
wie beim Fließschema von Figur 2. Bei dieser Ausführungs-
form werden alle Gase abgezweigt, wobei lediglich nicht-
25 umgesetztes Isobutan und Isobutylen für eine weitere Her-
stellung von Methacrolein rückgeführt werden. Dies läßt
sich erreichen durch Absorption der C_4 -Kohlenwasserstoffe
in geeigneten flüssigen Lösungsmitteln, wie Paraffinkohlen-
wasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder
30 auf festen Materialien, wie Molekularsieben. Beim Ver-
fahren der Figur 3 wird ein flüssiges Lösungsmittel ver-
wendet, das so ausgewählt ist, daß sich Isobutan und
Isobutylen ausreichend von den anderen gasförmigen
Bestandteilen abtrennen und gewinnen lassen. Ein hierzu
35 besonders geeignetes Lösungsmittel ist ein Paraffinöl,
das C_8 - C_{10} -Kohlenwasserstoffe enthält. Das Rückführgas,
das Kohlenoxide, Wasserstoff, Sauerstoff und leichte
Kohlenwasserstoffnebenprodukte enthält, wird in einen

- 1 Absorptionsturm 54 geführt, in welchem Isobutan, Isobutylen und schwerere Materialien durch einen Flüssigkeitsstrom 56 absorbiert werden, wobei die leichten Gase in der Dampfphase zurückbleiben und vom Kopf der Kolonne als Abfallprodukt 58 abgezogen werden, das dann nach eventueller Gewinnung der brauchbaren Komponenten verworfen wird. Die vom Boden der Kolonne 54 abgezogene und an C_4 reiche Flüssigkeit 60 wird in die Abstreifkolonne 62 geführt, in der die C_4 -Kohlenwasserstoffe abgestreift werden. Die an C_4 -Kohlenwasserstoffen verarmte Flüssigkeit wird vom Boden der Kolonne 62 abgezogen, im Wärmeaustauscher 64 abgekühlt und als Strom 56 zur erneuten Verwendung in den Absorber 54 rückgeführt. Verdampftes Isobutan und Isobutylen werden als Rückführstrom 24 in den Dehydrierungsreaktor 32 eingespeist. Von dem an C_4 -Kohlenwasserstoffen verarmten Lösungsmittel kann ein Zweigstrom entnommen und in üblicher nichtgezeigter Weise unter Abtrennung hochsiedender Materialien destilliert werden.
- 20 Die praktische Durchführung der im Fließschema von Figur 3 gezeigten Arbeitsweise geht aus dem folgenden Beispiel hervor.

25 Beispiel 7

- 100 Mol/h eines Beschickungsstroms, der 95 % Isobutan enthält, werden verdampft und als Strom 26 in den Dehydrierungsreaktor 32 eingespeist, und zwar zusammen mit 146 Mol/h eines Rückführstroms 24, der 62 % Isobutan und 38 % Isobutylen enthält. Die vereinigten Ströme werden erhitzt und mit 461 Mol/h Wasserdampf 30 vermischt, bei dem es sich entweder um einen frischen Wasserdampf oder um einen durch Rückführung aus dem Methacroleinabstreifer 46 und Verdampfen erhaltenen Wasserdampf handelt. Der vereinigte Strom 29 wird mit einer Temperatur von etwa 650°C in den Dehydrierungsreaktor 32 eingeführt, in welchem etwa 45 % des eingespeisten Isobutans zu Iso-

- 1 butylen umgewandelt werden. Der den Reaktor mit einer
Temperatur von etwa 520°C verlassende Produktstrom wird
im Wärmeaustauscher 34 auf etwa 130°C abgekühlt und mit
141 Mol/h eines Sauerstoffstroms 36 vermischt, bevor man
5 ihn in den Oxidationsreaktor 38 einführt, in welchem etwa
82 % des vorhandenen Isobutylens zu Methacrolein umge-
wandelt werden. Der den Reaktor 38 mit einer Temperatur
von etwa 342°C und einem Manometerdruck von etwa 1,4 bar ver-
lassende Gasstrom wird im Wärmeaustauscher 40 auf etwa
10 150°C abgekühlt und dann zum Absorber 42 geführt, in
welchem Methacrolein durch einen in solchem Ausmaß rezir-
kulierenden Wasserstrom 44 gewonnen wird, daß sich eine
etwa 1 bis 2 Molprozent Methacrolein enthaltende wässrige
Lösung 45 ergibt. Die Lösung wird dann in einem mit einem
15 Rückkocher versehenen Abstreifer 46 unter Bildung eines
dampfförmigen Seitenstromprodukts abgestreift, das 69,7
Mol/h Methacrolein, 6 Mol/h Methacrylsäure und verschie-
dene Nebenprodukte unter Einschluß von Essigsäure, Acrolein
und Aceton enthält. Das rohe Kreislaufgas 43, welches vom
20 Kopf des Absorbers 42 austritt, wird im Verdichter 48 so
komprimiert, daß sich dieses Gas mit der frischen Be-
schickung für den Dehydrierungsreaktor 32 (Manometerdruck etwa
3,9 bar) vereinigen kann. Die 302 Mol/h Dampf enthalten
etwa 28 % Wasserstoff, 7 % Sauerstoff, 30 % Isobutan,
25 19 % Isobutylen und 11 % Kohlenoxide. Das Gas wird durch
den Absorptionsturm 54 geführt, in welchem praktisch das
gesamte Isobutan und Isobutylen durch einen Strom 56 aus-
gewaschen werden, der 150 Mol/h eines C₈-C₁₀-Lösungs-
mittels enthält. Der an C₃ reiche Flüssigkeitsstrom 60
30 wird zur Abstreifkolonne 62 geführt, in der die C₄-Kohlen-
wasserstoffe abgestreift und dann als Rückführstrom 24
wieder in den Dehydrierungsreaktor 32 eingeführt werden,
wodurch der Kreislauf geschlossen ist.
- 35 Wie bei der oben beschriebenen Stufe der selektiven
Oxidation kann die Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe
mit einem Lösungsmittel so angepaßt sein, daß sich nur
eine Teilauftrennung des Abstroms aus der Stufe der

1 Dehydrierung ergibt, so daß lediglich Isobutylene und
nichtumgesetztes Isobutan in den Oxidationsreaktor ein-
geführt werden. Wie zuvor, so ergeben sich auch hier
einige Vorteile, jedoch unter zusätzlichen Kosten, und
5 es verbleibt immer noch die Notwendigkeit zur Abtrennung
von Sauerstoff und Kohlenoxiden vom gasförmigen Abstrom.

Die oben im Zusammenhang mit Verfahren, bei denen Isobutan
zu Methacrolein umgewandelt werden kann, gemachten Aus-
führungen lassen sich auch allgemein auf ein analoges
10 Verfahren anwenden, bei welchem Propan zu Acrolein umge-
wandelt wird. Hierzu können praktisch die gleichen Maß-
nahmen angewandt werden, wobei natürlich die Arbeitsbe-
dingungen und Anlagen so abgewandelt werden müssen, daß
15 sich die besten Ergebnisse einstellen, ohne jedoch von
dem breiten Konzept der Erfindung abzuweichen.

Bei den gewöhnlichen technischen Verfahren wird im allge-
meinen Acrylsäure gebildet und nicht Acrolein. Die vor-
20 liegende Erfindung läßt sich nun auch auf die Herstellung
von Acrylsäure anwenden, wie dies schematisch aus dem
Blockdiagramm von Figur 4 hervorgeht.

Dieses Verfahren steht im Gegensatz zu den Verfahren des
25 Standes der Technik, da sich hiernach der bei der Dehy-
drierungsreaktion 10 anfallende Produktstrom zur Umwand-
lung von Propylen zu Acrolein direkt in die Oxidations-
reaktion 12 einspeisen läßt. Der mit dem Stand der Technik
vertraute Fachmann würde dagegen Propylen zuerst vom
30 bei der Dehydrierungsstufe 10 anfallenden Produktstrom
abtrennen, bevor er dieses in die Oxidationsstufe 12
einführt. Bei der Dehydrierung von Propan werden ziem-
liche Mengen an Wasserstoff zusammen mit geringen Mengen
niedermolekularer Kohlenwasserstoffe gebildet, so daß
35 Propylen in Anwesenheit wesentlicher Mengen an Wasserstoff,
Propan und Nebenprodukten oxidiert werden müßte, ohne daß
es dabei zu einer signifikanten Beeinträchtigung der
Oxidation von Propylen zu Acrolein oder zu einer Oxida-

20

35

-37-
Leerseite

3313573

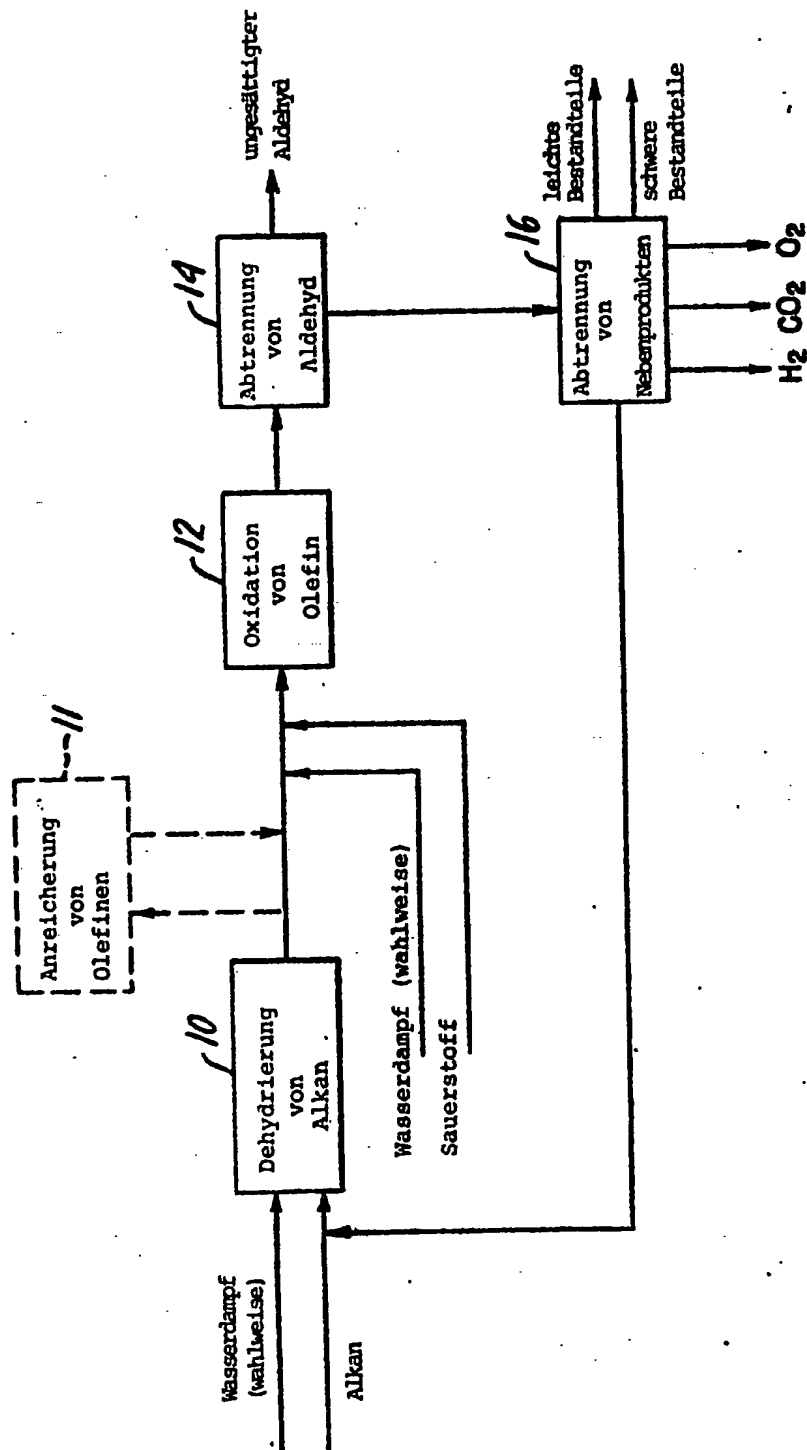


FIG. 1

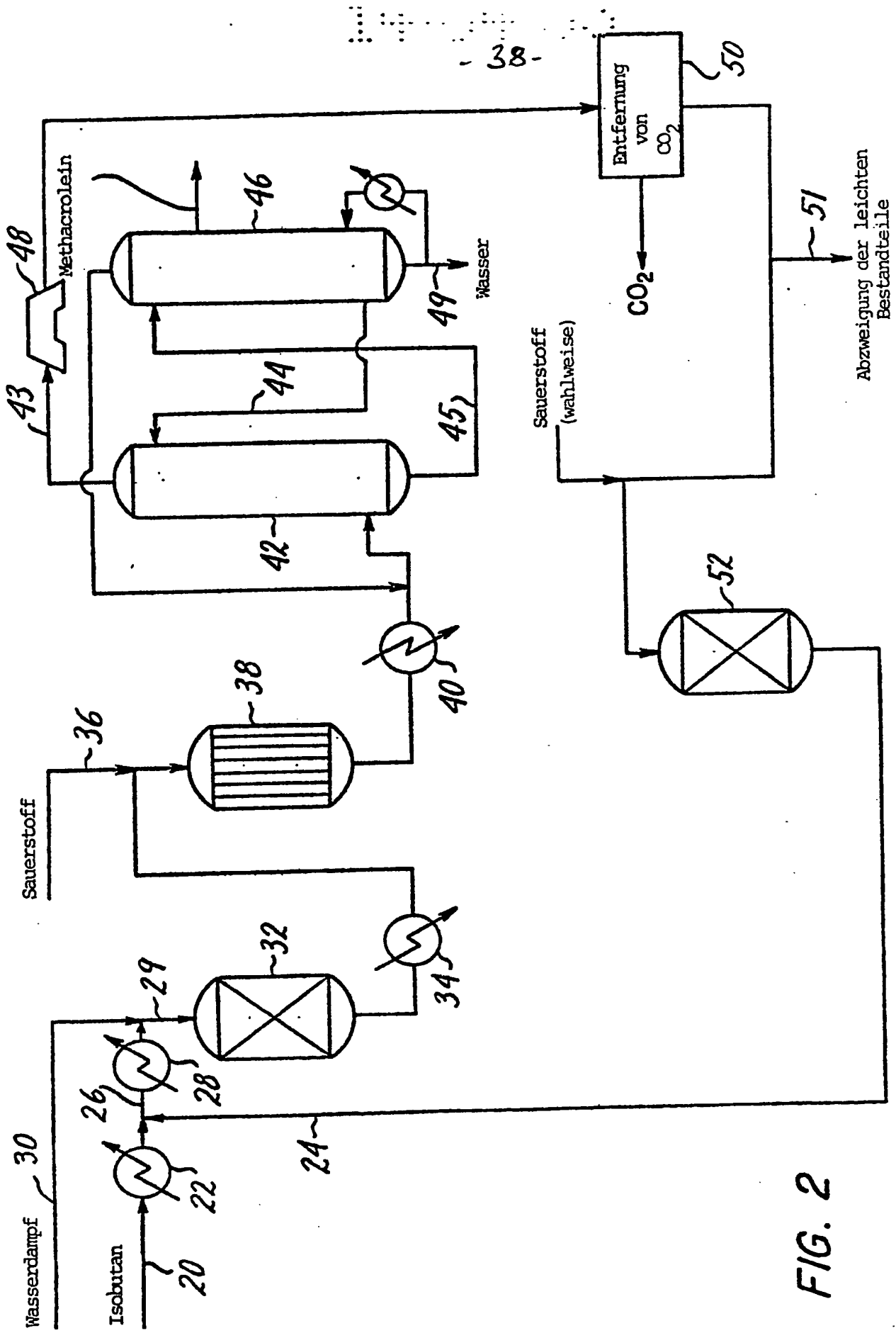


FIG. 2

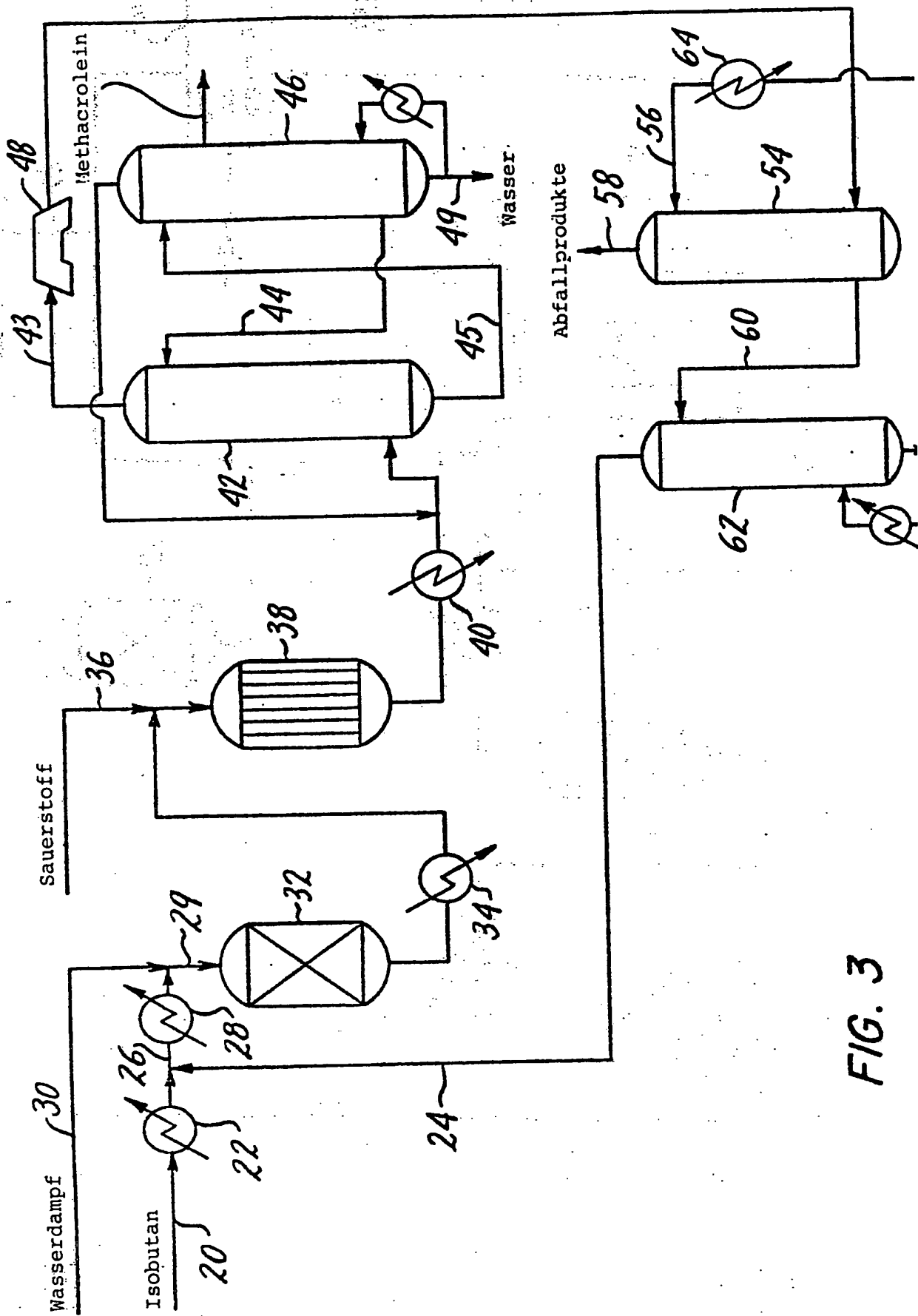


FIG. 3

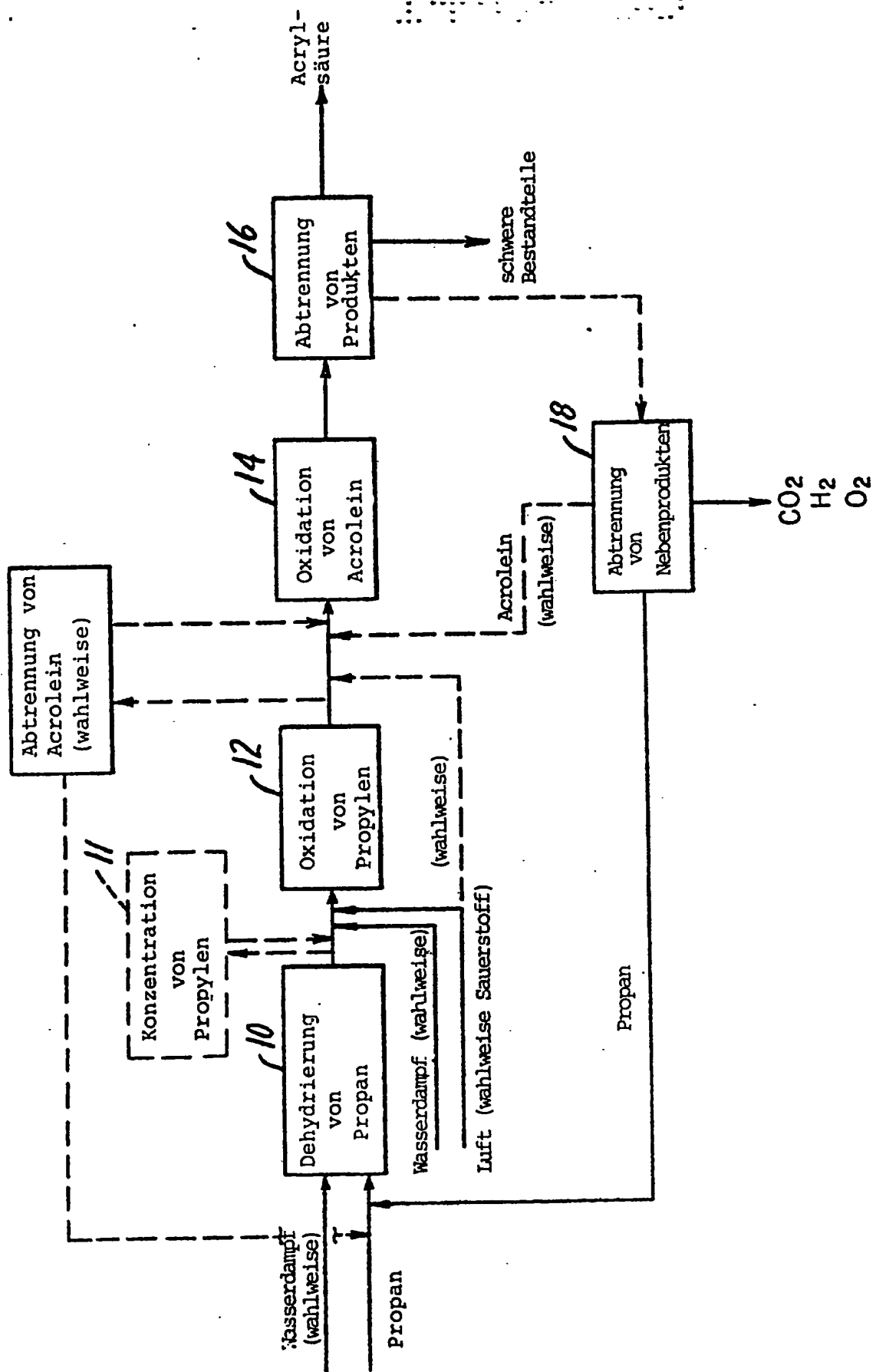


FIG. 4

Leichte Kohlenwasserstoffe